

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049491

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

---

(51)Int.Cl.

C25D 7/12  
H01L 21/288

---

(21)Application number : 11-221722

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 04.08.1999

(72)Inventor : KAMIYOSHI GOJI

KITADA HIDEKI

OTSUKA NOBUYUKI

SHIMIZU NORIYOSHI

---

(54) Cu ELECTROPLATING FILM FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form fine Cu wiring with high reliability in dipping a substrate with a Cu seed film into a plating soln. by bringing the Cu seed film in contact with a metal having an ionization tendency higher than that of Cu.

SOLUTION: For protecting a Cu seed film from corrosion caused by a plating soln., the corrosion of Cu is taken over by a metal having an ionization tendency higher than that of Cu, i.e. sacrificial corrosion prevention is utilized. For example, Zn as a metal having a higher ionization tendency and electrochemically baser than Cu is short-circuited with the Cu seed film and wired, Zn is corrosively dissolved to suppress the corrosive dissolution of Cu. A metal having an ionization tendency higher than that of Cu and a substrate with a Cu seed film may be dipped into the same plating soln. In this case, the metal having an ionization tendency higher than that of Cu may directly be brought into contact with the Cu seed film, or the metal having an ionization tendency higher than that of Cu and the Cu seed film may be electrically connected and thus be brought into indirect contact.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49491

(P2001-49491A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

サーチワード (参考)

C 2 5 D 7/12

C 2 5 D 7/12

4 K 0 2 4

H 0 1 L 21/288

H 0 1 L 21/288

E 4 M 1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-221722

(22) 出願日 平成11年8月4日 (1999.8.4)

(71) 出願人 000003223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 神吉 剛司

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 北田 秀樹

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

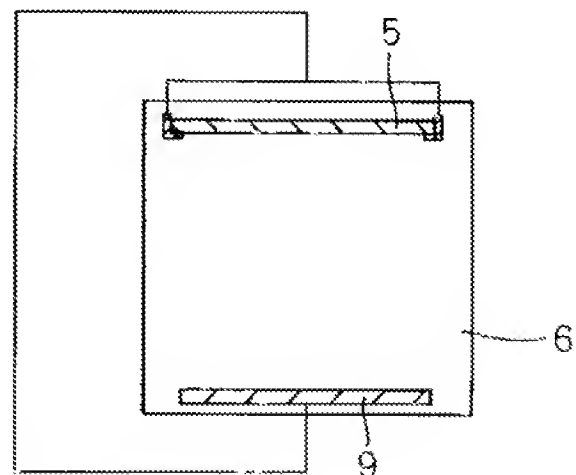
(54) 【発明の名称】 Cu電解めっき成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 Cuシード膜付き基板上にCu電解めっきにより、高い信頼性をもって、微細なCu配線を形成することのできる方法を提供する。

【解決手段】 基板上に形成されたCu膜をシードとしてその上にCu電解めっき成膜を行うに当たり、前記Cuシード膜付き基板をめっき液に浸漬する際にCuよりもイオン化傾向の大きい金属をCuシード膜に接触させることを特徴とするCu電解めっき成膜方法。

図 4



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成されたCu膜をシードとしてその上にCu電解めっき成膜を行うに当たり、前記Cuシード膜付き基板をめっき液に浸漬する際にCuよりもイオン化傾向の大きい金属をCuシード膜に接触させることを特徴とするCu電解めっき成膜方法。

【請求項2】 Cuよりもイオン化傾向の大きい金属とCuシード膜付き基板とを同じめっき液中に浸漬する、請求項1記載のCu電解めっき成膜方法。

【請求項3】 Cuよりもイオン化傾向の大きい金属を前記めっき液とは異なる中性またはアルカリ性の溶液に浸漬する、請求項1記載のCu電解めっき成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Cu電解めっき成膜方法に関する。本発明は、特に、高集積化したLSI配線において、とりわけ高信頼性でかつ微細なCu配線を作製することのできるCu電解めっき成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】抵抗が低く、高いエレクトロマイグレーション（EM）耐性を有するCu配線は、高集積化し、微細化されたLSI配線用の高信頼性材料として期待されている。微細加工の難しいCu配線を着実に作製するのに有効な手法の1つとして、予め溝を形成したり、ビア加工を施した下地基板上にCu膜の埋め込みを行うダマシン法がある。ダマシン法を用いてCu膜の埋め込みを行う方法としては、スパッタとリフローを組み合わせて行う方法、気相成長（CVD）法、電解めっき法、無電解めっき法等が検討されている。

【0003】電解めっき法による場合には、溝やビアホールを形成したシリコン基板上に、PVD法もしくはCVD法によりCu膜を形成し、これをシードとして電解めっきによりCu成膜することが行われている。Cu電解めっきに際して、Cuシード付き基板をめっき液に浸漬すると、電解開始までの数秒間Cuシードがめっき液に曝されることになり、その間にCuシードが電解めっき液との腐食反応により溶解してしまうという問題が生じる。PVDにより成膜されたCuシードは、厚さが不均一な膜であるため、この腐食反応によりCuシードの薄い部分が優先的に溶解されてしまい、さらに厚さの不均一な膜になってしまう。一方、CVDで成膜した場合には均一な膜が得られるものの、この膜はもともと薄い膜であるため、腐食反応による溶解により、シード膜が一層薄くなり、場合によっては下地が露出してしまうこともある。このような状態のまま電解めっきを行うと、生成したCu膜が基板の溝やビアを完全に埋め尽くすことができず、図1に示す如く、電解めっきによるめっき膜1の生成の間に溝2やビアホール中にシーム3やボイド4を形成してしまい、配線欠陥となって、製品の信頼

性を損なうこととなる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、Cuシード膜付き基板上にCu電解めっきにより、高い信頼性をもって、微細なCu配線を形成することのできる方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、基板上に形成されたCu膜をシードとしてその上にCu電解めっき成膜を行うに当たり、前記Cuシード膜付き基板をめっき液に浸漬する際にCuよりもイオン化傾向の大きい金属をCuシード膜に接触させることを特徴とするCu電解めっき成膜方法を提供する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明においては、Cuシード膜をめっき液による腐食から保護するため、Cuの腐食をそれよりもイオン化傾向の大きい金属により肩代わりさせる、いわゆる犠牲防食を利用する。例えば、Cuよりもイオン化傾向の大きいすなわち電気化学的に卑である金属であるZnをCuシード膜と短絡させて配線することにより、Znを腐食溶解させ、Cuの腐食溶解を抑制する。

【0007】かかる本発明の方法においては、Cuよりもイオン化傾向の大きい金属とCuシード膜付き基板とを同じめっき液中に浸漬してもよい。この場合、Cuよりもイオン化傾向の大きい金属を直接Cuシード膜に接触させてもよく、あるいはCuよりもイオン化傾向の大きい金属とCuシード膜とを配線により電気接続して間接的に接触させてもよい。配線材としてPtを使用するのが好ましい。また、Cuよりもイオン化傾向の大きい金属としてZnを用いるのが好ましい。

【0008】あるいは、Cuよりもイオン化傾向の大きい金属をめっき液とは異なる液に浸漬してもよい。この場合には、Cuよりもイオン化傾向の大きい金属を間接的に配線によりCuシード膜と電気接続するのがよく、配線材としてはPtを使用するのが好ましく、Cuよりもイオン化傾向の大きい金属としてはZnを用いるのが好ましい。また、めっき液と異なる液は中性またはアルカリ性の溶液であってよく、中性の溶液としては、NaCl水溶液、pH5～7のZnSO<sub>4</sub>水溶液等を例示することができ、これらのうちではNaCl水溶液が特に好ましい。一方、アルカリ性の溶液としては、pH8～11程度のNH<sub>3</sub>、アルカリ正ZnSO<sub>4</sub>水溶液等を例示することができる。

【0009】上記の如き本発明の方法を採用することにより、Cuシード膜付き基板上にCu電解めっき成膜を行う際にCuシード膜付き基板をめっき液に浸漬してもCuシード膜を腐食溶解から保護して、ほぼもとの成膜状態に維持することが可能になる。以下に、図面を参照

しながら、本発明をさらに具体的に説明する。

【0010】図2は、Cuシード膜付きシリコン基板上に形成されたCuシード膜のめっき液（例えば、硫酸銅水溶液を主体とするめっき液）による腐食反応を示したエバンスダイアグラムである。この腐食反応において、アノードにおける反応はCuシード膜が溶解する反応（ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ ）であり、カソードにおける反応はめっき液中に溶存する化学種の還元反応である。すなわち、めっき液中に溶存する化学種が酸化剤となり、Cuシードの溶解が起こっているのである。この酸化剤となる化学種としては、めっき液中の溶存酸素が代表的なものであり、従って図2のエバンスダイアグラムでは酸素が例として示されている。このエバンスダイアグラムでは、Cuの溶解を示すアノード曲線と、これと対をなす酸化剤のカソード曲線との交点の電位が腐食電位であり、この電位は実際にめっき液にCuシードを浸漬したときの浸漬電位でもある。また、前記交点の電流は腐食電流であり、すなわち溶解速度を示すものである。従って、このエバンスダイアグラムから考えると、腐食電流を下げる（すなわち溶解速度を小さくする）には、カソード曲線またはアノード曲線の勾配を大きくしてやり、これらの曲線の交点を左方へ移動させてやる必要がある。ここで、カソード曲線の勾配を大きくするためにはめっき液そのものを変えることが必要となるが、アノード曲線の勾配を大きくするにはCuシードの溶解を調整してやるのが考えられる。

【0011】そこで、アノードにおける反応をCu以外の他の金属を用いて代用することによりCuシード膜の溶解を抑制することを試みた。ここでは、このようにして犠牲腐食される金属としてCuよりもイオン化傾向の大きいZnを採用した。しかるに、従来のCu電解めっき法では、図3に示すように、Cuシード膜の付いたシリコン基板5を直接めっき液6中に浸漬し、これをカソードとしてコンタクト7を介して電源8に接続し、一方で電源8とアノード9とを接続し、電解を行っている。そこで、図4に示すように、犠牲腐食に用いる金属すなわちZnをCuシード膜付きシリコン基板5上のCuシード膜と接触させた状態でめっき液6中に浸漬する方法を採用する。この場合、図5に示すように、カソードとなるCuシード膜付きシリコン基板5はシリコン基板10上にバリアメタル層11を介してCuシード膜12が形成されており、これがコンタクト7を介して電源に接続された構成を有し、このCuシード膜付きシリコン基板5には、コンタクト7と同様の構造により、この基板を挟み込むようにしてZn片13が取り付けられている。あるいは、図6に示すように、配線14によりCuシード膜付きシリコン基板5からなるカソードのコンタクト7に電気接続したZn片15をめっき液6中に浸漬する方法を採用することもできる。

【0012】また、図7に示すように、めっき液6を取

容するめっき槽の外部に他の液槽16を設け、配線17によりめっき槽中に配置されたCuシード膜付きシリコン基板5からなるカソードのコンタクト8に電気接続したZn片18をこの液槽16中に浸漬する方法を採用してもよい。

#### 【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。実施例における電位の測定は、次のようにして行った。図8に示すように、まず、ガラスビーカー19にCuめっき液（ここでは、Cu Bath-M（Enthone-OMI製）を用いた）300mlを入れ、そこにシリコン基板上に形成された膜厚300nmのCuシード膜12（面積3cm×3cm）を浸漬した。参照電極20としてAg-AgCl電極を用い、このCuシード膜と参照電極との間の分極曲線をPotentiostat（電源）21を用いて測定した。対極22としては、同面積のPtを用いた。この分極曲線が、Cuシード膜が溶解する時の電位と電流（溶解速度）の関係になる。

#### 【0014】実施例1

図4および5に示した方法において、犠牲腐食金属としてZn（純度90%以上）を用い、上記の方法により分極曲線を求めた。また、同様にして、Znを用いないときの分極曲線を求めた。Znを用いない時のCuシード膜とAg-AgCl電極との間の電位は90mVであったのに対し、Znを用いた場合は電位は下がりつづけて-100mVとCuシード膜の溶けにくい方に動き、さらにCuの析出する電位になっていた。

【0015】上記において、犠牲腐食金属としてZnを用いた場合には、めっき液への基板の浸漬時にCuシード膜の溶解反応は起こらず、代わりにZnが溶解浸出し、Cuシード膜上にCuが析出した。従って、この方法を採用した場合、Cuシード膜の溶解は認められなかった。図6に示したようにしてZn片をPt線を用いてCuシード膜に間接的に接続して、上記と同様の条件下に、基板の浸漬を行ったところ、上記と同じ結果が得られた。

#### 【0016】実施例2

図7に示したようにして、めっき液中へのZnの溶解を防ぐため、めっき槽中のCuシード膜と他の液槽中のZn片とをPt線を用いて接続し、このZn片を下記の溶液A、BまたはCに浸漬した。この状態で、上記の方法により分極曲線を求め、電位の変化を測定した。

【0017】溶液AとしてCu Bath-Mを用いた場合、電位は下がりつづけて-100mVにまで低下した。この電位はCuシード膜が溶解しない電位である。溶液Bとして硫酸酸性の1.0MのZnSO<sub>4</sub>水溶液を用いた場合、電位は下がりつづけて-250mVにまで低下した。これも、Cuシード膜の溶解しない電位域である。

【0018】溶液Cとして中性の2.0MのNaCl溶液を用いた場合、電位は40mVでほとんど変化しなかった。この場合Cuの溶解は全く起こらない。上記の全ての実験において、Cuシード膜の溶解は認められなかった。下記に本発明の好ましい実施態様を挙げる。

1. Cuよりもイオン化傾向の大きい金属を直接Cuシード膜に接触させる、請求項1または2記載のCu電解めっき成膜方法。

【0019】2. Cuよりもイオン化傾向の大きい金属とCuシード膜とを配線により電気接続して間接的に接触させる、請求項1または2記載のCu電解めっき成膜方法。

3. 配線材としてPtを使用する、上記2に記載のCu電解めっき成膜方法。

4. Cuよりもイオン化傾向の大きい金属としてZnを用いる、請求項1または2または上記1〜3のいずれかに記載のCu電解めっき成膜方法。

【0020】5. Cuよりもイオン化傾向の大きな金属をめっき液とは異なる液に浸漬する、請求項1記載のCu電解めっき成膜方法。

6. Cuよりもイオン化傾向の大きい金属を配線によりCuシード膜と電気接続する、上記5に記載のCu電解めっき成膜方法。

7. 配線材としてPtを使用する、上記6に記載のCu電解めっき成膜方法。

【0021】8. めっき液と異なる液が中性またはアルカリ性の溶液である、上記5〜7のいずれかに記載のCu電解めっき成膜方法。

9. めっき液と異なる液がNaCl水溶液である、上記8に記載のCu電解めっき成膜方法。

10. Cuよりもイオン化傾向の大きい金属としてZnを用いる、上記5〜9のいずれかに記載のCu電解めっき成膜方法。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法によれば、高い埋め込み性のCu電解めっき方法を確立でき、信頼性の高いCu配線を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のCu電解めっき成膜方法による銅配線欠陥を示す模式断面図であり、イはめっき膜中にシームが形成された場合、ロはめっき膜中にボイドが形成された場合。

【図2】Cuシード膜付きシリコン基板上に形成されたCuシード膜のめっき液による腐食反応を示すエバンスダイアグラム。

【図3】従来のCu電解めっき法を説明するための電解装置の模式断面図。

【図4】Cuシード膜付きシリコン基板上に形成されたCuシード膜とZn片とを直接接触させ、同じめっき液内で短絡させる方法を説明するための電解装置の模式断面図。

【図5】図5に示したカソード部分を拡大して示す図であり、イはその模式正面断面図、ロはその模式平面図。

【図6】Cuシード膜付きシリコン基板上に形成されたCuシード膜とZn片とを配線を介して間接的に接触させ、同じめっき液内で短絡させる方法を説明するための電解装置の模式断面図。

【図7】めっき槽中に配置されたCuシード膜付きシリコン基板上に形成されたCuシード膜と他の液槽中に配置されたZn片とを配線を介して短絡させる方法を説明するための電解装置の模式断面図。

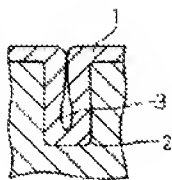
【図8】実施例で用いた電解液の分曲線を測定するための装置を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1…Cuめっき膜
- 2…溝
- 3…シーム
- 4…ボイド
- 5…Cuシード膜付きシリコン基板
- 6…めっき液
- 7…コンタクト
- 8…電源
- 9…アノード
- 10…シリコン基板
- 11…バリアメタル
- 12…Cuシード膜
- 13、15、18…Zn片
- 14、17…配線
- 16…他の液槽
- 19…ビーカー
- 20…参照電極
- 21…Potential-Galvano STAT
- 22…対極

【図1】

図1



【図3】

【図2】

図2

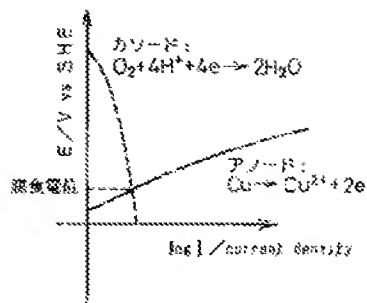
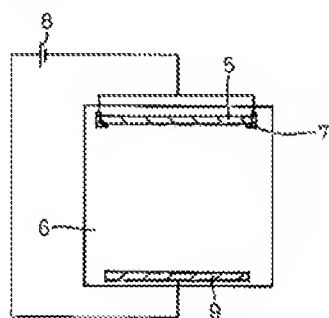
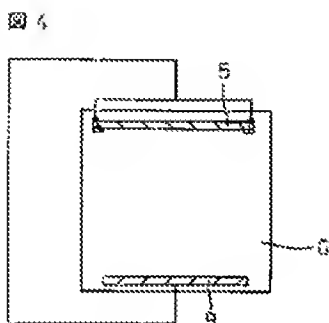


図3



【図6】

【図4】



【図5】

図5

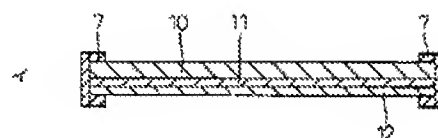
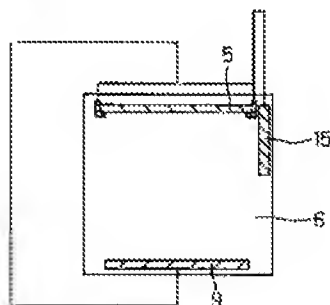
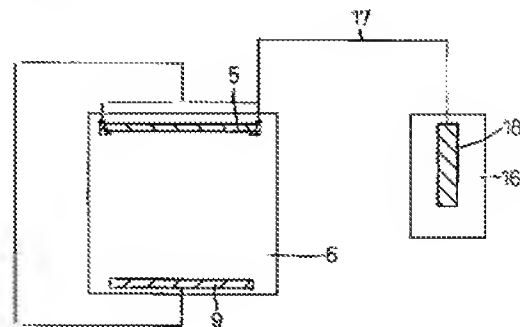


図6



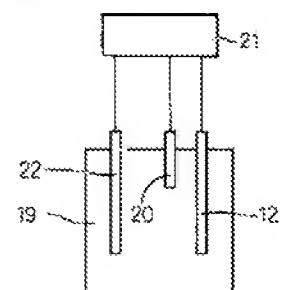
【図7】

図7



【図8】

図8



フロントページの続き

(72)発明者 大塚 信幸

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 富士通株式会社内

Fターム(参考) 4K024 AA09 AB01 AB17 BA01 BB12

BC03 CA03 CB26 GA04

4M104 AA01 BB04 DD07 DD33 DD43

(72)発明者 清水 紀嘉

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 富士通株式会社内

DD52 FF13 FF22 GG13 HH13

HH20